

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-080423

(43)Date of publication of application : 27.06.1979

(51)Int.Cl.

A01N 17/00

(21)Application number : 52-147917

(71)Applicant : SANKYO CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1977

(72)Inventor : NAKAMURA TOSHIE  
SHIMIZU HIROMICHI  
YASUI KENJI

## (54) PESTICIDE SPREADING AGENT HAVING HIGH RAINFALL RESISTANCE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a spreading agent for agricultural use, which is resistant to being washed away by rainfall, and keeps its fungicidal effect, insecticidal effect, repelling effect, anti-sunburn effect, etc., for a long period, containing  $\alpha$ -starch as a film-forming agent.

CONSTITUTION: A spreading agent for agricultural use having excellent rainfall resistance is prepared by using  $\alpha$ -starch as a film-forming agent. Suspension of the spreading agent can be prepared by the wet-disintegration of a mixture of an effective pesticide component (e.g. DF-125), white fillers,  $\alpha$ -starch, adjuvants, and water, or by the mixing of an aqueous solution of  $\alpha$ -starch to a product obtained by the wet- or dry-disintegration of the effective component and white fillers.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

⑬日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—80423

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
A 01 N 17/00

識別記号 ⑤日本分類  
30 F 4

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)6月27日  
7132—4H

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭耐雨性良好な農薬塗布剤

①特 願 昭52—147917

②出 願 昭52(1977)12月9日

⑦発明者 中村利家

滋賀県野洲郡野洲町大字野洲10

41 三共株式会社農薬研究所内

同 清水宏道

滋賀県野洲郡野洲町大字野洲10

41 三共株式会社農薬研究所内

⑦発明者 安居賢治

滋賀県野洲郡野洲町大字野洲10

41 三共株式会社農薬研究所内

①出願人 三共株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目

1番地の6

⑭代理人 弁理士 檜出庄治

明 細 書

1. 発明の名称

耐雨性良好な農薬塗布剤

2. 特許請求の範囲

1. α澱粉を含有することを特徴とする農薬塗布剤

3. 発明の詳細な説明

本発明は、塗膜形成剤としてα澱粉を含有することを特徴とする耐雨性良好な農薬塗布剤に関する。本発明でいう塗布剤とは薬液を樹木に塗布して殺菌、殺虫、忌避、樹木の日焼け防止等の効果を発揮させることを目的とする農薬製剤を意味する。

従来の塗布剤は有効成分もしくは白色充填剤を担体で希釈し、これにアクリル樹脂、塩化ゴム、石油樹脂、酢酸ビニル、鹼化価の高いポリビニルアルコール、ラタックスエマルジョン等の塗膜形成剤を加えたものを有機溶剤または水に分散させてペースト状の製剤としたものである。例えば特開昭47—38432号には、果実およ

び葡萄の栽培において傷害特に寒冷または結露による害から保護するため、幹に白色充填剤例えばチヨーク、石灰、二酸化チタン等およびアクリル樹脂、ポリオレフィン等の合成高分子化合物から成るフィルム形成ポリマーの分散懸濁液をローラー、刷毛またはスプレー等によつて塗布する方法が開示されている。また、特開昭52—38025号には塗膜形成剤としてメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、トラガントゴム、アラビアゴム、低鹼化価のポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物と有効成分、担体および補助剤を混合粉碎して得られたものを、使用時適量の水で希釈してよく混練したのち刷毛、筆等で塗布する粉末農薬製剤が記載されている。

しかしながら前者の製剤では有効成分として汎用される塩基性化合物の有機および無機塩類、例えばβ—アゾニアヘブタデカンジグアニジウム トリアセテート(DP—125)、メチル—2—ベンズイミダゾールカーバメート塩酸

塩(MBO-HCl)、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール塩酸塩(TBZ-HCl)等に樹脂エマルジョンを配合した場合、塗膜は全く耐雨性を示さず、また後者でも、塗布後形成される塗膜は降雨によつて流亡し易いという欠点を有し、いずれも有効成分の効力を長期間持続させることは困難であつた。

本発明者等はこれらの問題を解決すべく種々研究の結果、塗膜形成剤としてα澱粉を使用し得られた塗布剤により形成される塗膜は降雨によつて流亡し難く、従来の塗膜形成剤に比べて殺菌、殺虫、忌避、日焼け防止等の効果をはるかに長期間持続させ得ることを見出した。

本発明で使用するα澱粉とは、β澱粉に水を加えて加熱するか、もしくは水酸化ナトリウム溶液、濃厚塩酸溶液等を加えてコ化(gelatinization)したものであり、また、このコ化液を急速に脱水乾燥した粉末であつても良い。特にこの粉末は保存性に優れ、必要に応じて冷水を加えるだけでコ化液が得られる。

β-ナフトクロロエチルチオ-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシミド(ダイホルタン)等の殺菌剤；0,0-ジエチル-0-(5-フェニル-3-イソキサゾリル)ホスホロチオエート(イソキサチオン)、0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)ホスホロチオエート(MEP)、0,0-ジエチル-S-(2-エチルチオエチル)ホスホロジチオエート(エチルチオメトン)、r-BHC等の殺虫剤；シクロヘキシミド、β-ナフトール等の忌避剤等が、単独でまたは2種以上混合して用いられる。

白色充填剤としては例えばクレ-、タルク、カオリン、ジークライト、ベントナイト、白土類、炭酸カルシウム、シラス等の微粉状のものが好ましく、粉末状塗布剤の場合にはその担体としても使用できる。

さらに、本発明の塗布剤の効果を失わしめない分解防止剤、防腐剤、増粘剤や酢酸ビニル樹脂等の樹脂エマルジョン；メチルセルローズ、

α澱粉の添加量は、塗布剤中1~30重量%が適当である。1%以下では耐降雨性が弱く、一方30%以上としても塗膜の耐雨性は向上するが、塗布用懸濁剤の粘度が上昇し、塗布作業に困難を来すので、経済面からみて30%位に止めるのが好ましい。

本発明の塗布用農薬製剤の製造はきわめて簡単であり、次の一般的な方法のいずれかを用いて製造される。(1)懸濁状塗布剤の場合は有効成分、白色充填剤、α澱粉、補助剤および水との混合物を湿式粉碎するか、もしくは有効成分および白色充填剤を湿式または乾式粉碎によつて微粉碎したものにα澱粉の水溶液および補助剤を加えて混合する。(2)粉末状塗布剤の場合には有効成分、白色充填剤、α澱粉、担体および補助剤を混合粉碎する。

有効成分としては例えばDF-125、MBO-HCl、TBZ-HCl、ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジスルフィド(TMTD)、3-ヒドロキシ-5-メチルイソキサゾール(タチガレン)、

ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子化合物等を添加してもよい。また、懸濁状塗布剤の場合、凍結防止剤としてエチレングリコール、硫酸ナトリウム等を少量加えることもできる。

以下に実施例、参考例および試験例を挙げて本発明を更に説明する。(文中、単に部とあるのは全て重量部をあらわす。)

#### 実施例1

アトライター(三井・三池製作所製、MA-IB型)にDF-125 5部、MBO-HCl 2部、ジークライト20部、モビニールDM2H(ヘキスト合成物、酢酸ビニル樹脂エマルジョン)30部、アミコールH(日農化学物、α澱粉)2部および水41部を仕込み、20分間混合粉碎して粘稠な懸濁状塗布剤を得た。このものは直接刷毛、筆等を用いて塗布するか、あるいは水で希釈して噴霧器を用いてスプレーする。

#### 実施例2

リボンミキサーに DF-125 2部、TBZ-HO4 8部、カーブックス #80 (塩野義製薬株式会社) 8部、アミコール H 8部およびジークライト 78部を入れ 20 分間混合した後アトマイザーで粉碎して粉末状塗布剤を得た。このものは水を 2 倍量加えて攪拌しペースト状となし、刷毛、筆等を用いて塗布するか、あるいは水 4 倍量で更に希釈して噴霧器を用いてスプレーする。

## 実施例 3

リボンミキサーに二酸化チタン 10部、カーブックス #80 3部、ジークライト 77部およびアミコール H 10部を入れ、20 分間混合した後アトマイザーで粉碎して粉末状塗布剤を得た。このものは実施例 2 の場合と同様にして樹木に塗布し日焼け防止剤として用いられる。

## 実施例 4

リボンミキサーに r-BHO 8部、カーブックス #80 3部、アミコール H 10部およびジークライト 84部を入れ、30 分間混合した後アトマイザーで粉碎して粉末状塗布剤を得た。こ

のものは実施例 2 の場合と同様にして用いられる。

## 試験例 1

種々の塗膜形成剤の耐降雨性を調査すべく、下記の処方にて実施例 1 と同様にして得た懸濁状塗布剤を筆を用いて荒けずりした杉板表面に塗布し、約 24 時間乾燥した後水中に浸漬し、塗膜の流亡状況を観察した。塗膜が殆んど完全に流失するのに要した日数を測定し、結果を第 1 表に示した。

DF-125	50%
MBC-HO4	20
ジークライト	20.0
モビニール DM2H	30.0
各種塗膜形成剤 (第 1 表参照)	20
水	41.0
計	100.0

第 1 表

塗膜形成剤	商 品 名	耐流亡日数
低酸化 PVA	ゴーセノール XL-05	1 日
高酸化 PVA	ゴーセノール NH-28	1
CMC-Na	セロゲン WS-A	1
メチルセルロース	メトロース SM-25	1
アルギン酸ソーダ	アルギン酸ソーダ(富士印)	1
カゼイン酸ソーダ	ニューシーランド産	1
ポリエチレンオキシド	ユニオックス #20,000	1
α 澱粉	アミコール H	7 日以上
エステル化澱粉	ブリバリン	2 日
エーテル化澱粉	パピール 2000	1
酵素変性澱粉	アミコール H 5 L	1
デキストリン	赤玉デキストリン #3	1
無添加	—	1

## 試験例 2

耐雨性を調査すべく下記処方にて実施例 2 と同様にして得た粉末状塗布剤を 2 倍量の水と混和

し、試験例 1 と同様に杉板に塗布して約 24 時間乾燥後水中における耐流亡性を観た。結果を第 2 表に示す。

DF-125	20%
TBZ-HO4	8.0
カーブックス #80	8.0
ジークライト	78.0
各種塗膜形成剤 (第 2 表参照)	8.0
計	100.0

第 2 表

塗膜形成剤	商 品 名	耐流亡日数
低酸化 PVA	ゴーセノール XL-05	1 日
高酸化 PVA	ゴーセノール NH 28	1
CMC-Na	セロゲン WS-A	1
メチルセルロース	メトロース SM-25	1
アルギン酸ソーダ	アルギン酸ソーダ(富士印)	1
ポリエチレンオキシド	ユニオックス #20,000	1

α 農粉	アミコールB	7日以上
エステル化農粉	ブリバリン	2日
エーテル化農粉	バビール 2000	1
綠葉変性農粉	アミコール底5L	1
デキストリン	赤玉デキストリン底3	1
変性酢酸ビニル樹脂	モビニールパウダーBA	1
酢酸ビニル樹脂	モビニールパウダーM	1

## 試験例 3

本発明による実施例 3 の塗布剤および実施例 3 の処方よりアミコール B 10 部を除き、代りに同一重量の下記塗膜形成剤を添加する以外は実施例 3 と同様にして得た参考例の塗布剤を、夫々 2 倍量の水と混和してペースト状とし、刷毛を用いてリンゴ樹（20 年生、光玉）の直径約 10 cm の主枝を選び全面に塗布した。塗布は 3 月中旬に行ない以後観察を続け、塗膜の流亡によりもはや日焼け防止効果が期待できなくなるまでに要した日数を調べた。結果を第 3 表に示す。

上記の結果より本発明の塗膜の耐降雨性は極めて顕著であることがわかる。なおブリバリンにやや耐降雨性が認められたがこの程度では 1 シーズンを通じて日焼け防止効果を期待するには不足である。

## 試験例 4

本発明の塗布用殺虫剤の効力持続性を確認するため、温州ミカンに対するミカンゴマダラカミヤリの喰入防止試験を実施した。各薬剤とも 4 年生温州ミカン各 3 鉢の 1 区制で供試し、本発明による実施例 4 の粉末状塗布剤および実施例 4 の処方よりアミコール B 10 部を除き、代りに同一重量の下記塗膜形成剤を添加する以外は実施例 4 と同様にして得た参考例の粉末状塗布剤を、夫々 2 倍量の水に混和したペースト状物を刷毛を用い、7 月 10 日に地際部から 30 cm の高さまでの樹幹に塗布し、夫々供試薬剤別に 3.3 m<sup>2</sup> の網室（5 mm 目の網を使用）に入れた。

7 月 20 日、8 月 1 日および 8 月 10 日にミカンゴマダラカミヤリ雌成虫 5 頭を野外から採

## 参考例

## 塗膜形成剤

- 1 モビニールパウダー BA（ヘキスト合成物、変性酢酸ビニル樹脂の粉末）
- 2 モビニールパウダー M（ヘキスト合成物、酢酸ビニル樹脂の粉末）
- 3 セロゲン WB-A（第一工業製薬株式会社、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩）
- 4 ゴーセノール GL-05（日本合成化学株式会社、ポリビニルアルコール）
- 5 ブリバリン（日農化学株式会社、エステル化農粉）

第 3 表

供試薬剤	耐流亡日数	
実施例 3	240 日	耐流亡性良好
参考例 1	40 日	強い降雨で流亡
" 2	50 日	"
" 3	30 日	通常の降雨で流亡
" 4	30 日	"
" 5	60 日	やや耐流亡性あり

取し、供試樹を入れた網室に放飼した。10 月 10 日に塗布部より木屑の発生している箇所（幼虫喰入箇所）を調査した。また、別に 7 月 10 日から 8 月 20 までの降水量も記録した。結果を第 4 表に示す。

## 参考例

## 塗膜形成剤

- 6 モビニールパウダー BA（前記）
- 7 セロゲン WB-A（前記）
- 8 ブリバリン（前記）

第 4 表

供試薬剤	幼虫喰入箇所	喰入防止率*
実施例 4	2	92
参考例 6	7	48
" 7	5	55
" 8	5	55
無処理	11	0

$$\text{喰入防止率(例)} = \frac{1 - \text{処理区喰入箇所}}{\text{無処理区喰入箇所}} \times 100$$

特開 昭54-80423(5)

降雨量 (mm)	7/12	7/15	7/16	7/17	7/18	7/19
	1.0	8.0	18.0	17.0	3.0	11.3

7/20	8/6	8/8	8/9	8/14	8/17	8/18
1.1	6.5	7.7	7.5	6.5	6.2	6.0

特許出願人 三 共 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 櫻 出 庄 治

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 52 年特許願第 147917 号（特開昭  
54-80423 号 昭和 54 年 6 月 27 日  
発行 公開特許公報 54-805 号掲載）につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3（2）

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
A01N 25/24		6667-4H
25/10		6667-4H

手続補正書（自発）

昭和 59 年 8 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和 52 年特許願第 147917 号

## 2. 発明の名称

耐雨性良好な農薬塗布剤

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒103 東京都中央区日本橋本町 3 丁目 1 番地の 8

名称 (185) 三共株式会社

代表者 取締役社長 河村 喜典

## 4. 代理人

居所 〒140 東京都品川区広町 1 丁目 2 番 58 号

三共株式会社内

電話 492-3131

氏名 弁護士 (6007) 櫻 出 庄

## 5. 補正により増加する発明の数 なし

## 6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容 別紙の通り

万式 補  
能 査 査

明細書 9 頁、第 1 表の商品名欄中「アリバリン」を「アリバイン」と訂正する。